

POLYSULFIDE POLYMER

Patent number: JP10120788
Publication date: 1998-05-12
Inventor: MATSUI TATSURO; SAKAE KAZUHISA
Applicant: TORAY THIOKOL KK
Classification:
- **international:** C08G75/02
- **européen:**
Application number: JP19960297799 19961021
Priority number(s): JP19960297799 19961021

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10120788

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polysulfide polymer having excellent stability, oil resistance, chemical resistance, weather resistance and gas barrier property and useful as a sealing material, etc., by controlling the structure so that the polymer is liquid at the ambient temperature and has an average bonding number of sulfur in a recurring unit in a specific range. **SOLUTION:** Into the main chain of a polymer of the formula: $R<2> SR<1> (Sx R<1>)n SR<2>$ [$R<1>$ is a 2-10C (oxy) alkylene or a polyoxyalkylene having an oxygen number of 2-20; $R<2>$ is OH, vinyl or silyl and free from SH; $(x)=1,7-2$; $(n)=1-50$], sulfur is added so that (x) satisfies the relation $2 < x <= 6$, for example, by using an alkali catalyst such as an amine or an anionic surfactant in an amount of 0.02-5.0 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the polymer at a temperature of 40-110 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120788

(43) 公開日 平成10年(1998)5月12日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 G 75/02

識別記号

F I
C 0 8 G 75/02

(21) 出願番号 特願平8-297799
(22) 出願日 平成8年(1996)10月21日

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全4頁)

(71) 出願人 000219325
東レチオコール株式会社
千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レビ
ル
(72) 発明者 松井 達郎
千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レチ
オコール株式会社本社内
(72) 発明者 築 一久
千葉県市原市千種海岸2番3 東レチオコ
ール株式会社千葉工場内
(74) 代理人 弁理士 香川 幹雄

(54) 【発明の名称】 ポリサルファイド重合体

(57) 【要約】

【課題】 繰り返し単位中の硫黄の平均結合数が2を越えて6以下であり、室温において液状を呈する安定なポリサルファイド重合体を提供すること。それにより、従来よ

$R^2 - S R^1 - (S \times R^1) - n - S R^2$
(但し x は平均1.7以上2以下である。 n は1から50までの整数。 R^1 は炭素数2~10のアルキレン基及び/又は炭素数2~10のオキシアルキレン基及び/又は酸素数が2~20のポリオキシアルキレン基。 R^2 は

りも一層の耐油性、耐薬品性、耐候性、ガスバリヤー性を要する用途開発への展開を可能とすること。

【解決手段】 下記の一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体

(1)

$S H$ を含まず、水酸基、ビニル基、シリル基より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する。)に硫黄を主鎖中に付加してなる、 x が平均2を越えて6以下である上記一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の一般式(1)で示されるポリサルフ



(但し x は平均1.7以上2以下である。 n は1から50までの整数。 R^1 は炭素数2~10のアルキレン基及び/又は炭素数2~10のオキシアルキレン基及び/又は酸素数が2~20のポリオキシアルキレン基。 R^2 はSHを含まず、水酸基、ビニル基、シリル基より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する。) に硫黄を主鎖中に付加してなる、 x が平均2を越えて6以下の上記一般式



(但し n は1~2の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、繰り返し単位中の硫黄の平均結合数が2を越えて6以下で繰り返されるポリサルファイド重合体に関する。

【0002】

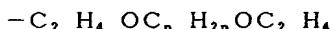
【従来の技術】従来、一般的な液状のポリサルファイド重合体の繰り返し単位中の硫黄の結合数は2以下であり、2を越えるものは結合数2の硫黄に比して不安定であり、末端のSH基の硬化剤となって安定な液状のポリサルファイド重合体ではなかった。特公昭43-8834号公報には、末端SH基ポリサルファイド重合体に硫黄を反応させることによって繰り返し単位中の硫黄の平均結合数が2を越えるポリスルササイド重合体を得ることが記載しているが、得られたポリスルササイド重合体を大気に曝すと硫化水素を発生して高粘性物質に転化していき、工業的な利用価値は皆無であった。また、特公昭41-19514号公報においては、末端SH基のポリサルファイド重合体の硫黄との反応前、中、後にp-フォルムアルデヒドを添加してSH基を被覆することが提案されているが、この方法は、生成物にフォルムアルデヒドの臭いがひどく又それ自体も縮合して高分子量体となり、工業的な利用価値は皆無であった。

【0003】一方ポリサルファイドゴムは優れたゴム弾



(但し x は平均1.7以上2以下である。 n は1から50までの整数。)

【0008】 R^1 は炭素数2~10のアルキレン基及び/又は炭素数2~10のオキシアルキレン基及び/又は酸素数が2~20のポリオキシアルキレン基。 R^2 はSHを含まず、水酸基、ビニル基、シリル基より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する。) に硫黄を主鎖中に付加してなる、 x が平均2を越えて6以下の上記一般式



(但し n は1~2の整数である。)

本発明の最大の特徴は、末端基がSHを含まず、水酸基、ビニル基、およびシリル基より選ばれた少なくとも1種の官能基であるポリサルファイド重合体に硫黄を主

アイド重合体

(1)

式(1)で示されるポリサルファイド重合体。

【請求項2】分子量が200~15,000であり、室温において液状を呈することを特徴とする請求項1記載のポリサルファイド重合体。

【請求項3】一般式(1)の R^1 が下記式(2)で示されるものであることを特徴とする請求項1もしくは請求項2に記載のポリサルファイド重合体。

(2)

性、耐油性、耐薬品性、耐候性、接着性、低温特性、ガスバリヤー性を持つことからゴムローラ、ゴムホース、コーティング材、シール材、バインダー等に古くから使われていた。これらの特徴は硫黄の含有量によって支配されるが、液状のポリサルファイド重合体では硫黄の結合数が2以下でありその性能が不十分の場合が多くあった。

【0004】 固形のポリサルファイド重合体は、合成時に硫黄の平均結合数が2以上6以下の多硫化アルカリを原料として使用することによって容易に硫黄の平均結合数が2を超えて6以下の重合体が得られるが、常温で固体であるがために用途が大幅に限定されてしまう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、繰り返し単位中の硫黄の平均結合数が2を越えて6以下であり、室温において液状を呈する安定なポリサルファイド重合体を提供することにある。それにより、従来よりも一層の耐油性、耐薬品性、耐候性、ガスバリヤー性を要する用途開発への展開を可能とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らが鋭意検討の結果、本発明の目的は、下記の本発明によって工業的に有利に達成された。

【0007】 [1] 下記の一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体

(1)

(1)で示されるポリサルファイド重合体。

【0009】 [2] 分子量が200~15,000であり、室温において液状を呈することを特徴とする上記[1]記載のポリサルファイド重合体。

【0010】 [3] 一般式(1)の R^1 が下記式(2)で示されるものであることを特徴とする上記[1]もしくは上記[2]に記載のポリサルファイド重合体。

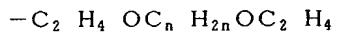
【0011】

(2)

鎖中に付加して、繰り返し単位中の硫黄の平均結合数が2を越えて6以下で繰り返される、安定なポリサルファイド重合体を取得した点にある。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。
【0013】本発明において、原料であるポリサルファイド重合体は、一般式(1)で示されるものが使用され



(但し n は 1~2 の整数である。)

末端基が水酸基であるポリサルファイド重合体は末端基が SH 基であるポリサルファイド重合体に酸化エチレン又は酸化プロピレン等の酸素原子含有環状エーテル化合物を付加することにより容易に得られる。又末端基が SH 基であるポリサルファイド重合体に 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のビニル基と反応させることによても容易に得られる。

【0015】末端基がビニル基であるポリサルファイド重合体は末端基が SH 基であるポリサルファイド重合体にビニル基を有する有機化合物例えばアリルクロライド及び反応させると当モルのトリエチルアミン等の 3 級アミンを添加することで容易に得られる。又末端基が SH 基であるポリサルファイド重合体にジアクリレートを付加させることによても容易に得られる。

【0016】末端基がシリル基であるポリサルファイド重合体は末端基が SH 基又は OH 基であるポリサルファイド重合体にシリル基を有する有機化合物例えば 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネートシラン、エポキシシラン等の付加反応をさせることにより容易に得られる。

【0017】本発明においては、末端に水酸基、ビニル基、シリル基より選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有するポリサルファイド重合体にアルカリ触媒下硫黄を添加して温度 40~110°C、好ましくは 60~95°C、反応時間 10 分~9 時間、好ましくは 1~3 時間処理することによって、繰り返し単位中の平均硫黄の結合数が 2 を越えて 6 以下のポリサルファイド重合体が得られる。ここでアルカリ触媒はトリエチルアミン等のアミン類、陰イオン性交換樹脂等が使われる。使用される触媒量は重合体 100 重量部に対して 0.02~5.0 重量部、好ましくは 0.1~2.0 重量部である。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。。

【0019】【実施例 1】ポリサルファイドポリマ(東レチオコール(株)製、商品名 L P 3)にアルカリ触媒下酸化エチレンを 2.45 倍モル反応させて末端を SH 基から OH 基に変換した。このポリマ 75 グラムに、硫黄粉末 22 グラムとトリエチルアミン 0.13 グラムを 200 ml のガラス容器に入れて混ぜ、90°C で 4 時間混合を続行して赤褐色の透明液体を得た。この原料 OH 末端のポリサルファイド重合体の 25°C の粘度は 27 ポイズであったのに対して、生成物の粘度は 89 ポイズであった。この生成物は 1 カ月室温に保存していても硫黄

るが、一般式(1)の R¹ が下記式(2)で示されるものが特に好ましく使用される。

【0014】

(2)

の析出および増粘はなかった。又この生成物は無臭であった。一方反応時間 1 時間経過したものは当初は透明の赤褐色液体であったが、室温 1 週間で硫黄が析出していた。OH 基に変換されていないポリサルファイドポリマ(東レチオコール(株)製商品名 L P 3)を上記の方法で処理したものは硫化水素臭がし、著しく増粘した。

【0020】【実施例 2】ポリサルファイドポリマ(東レチオコール(株)製、商品名 L P 3)を等モルのトリエチルアミン及び過剰のアリルクロライドを添加して反応させ、アミン塩酸塩を沪過除去後過剰のアリルクロライドを減圧蒸留して除去してビニル末端ポリサルファイドポリマを得た。このポリマ 30 グラムに粉末硫黄 9 グラムとトリエチルアミン 0.2 グラム添加後 90°C で 1 時間反応させたところ、無臭の硫黄結合数が 4 の赤褐色透明液体のビニル末端ポリサルファイドポリマが得られた。硫黄の添加反応前後の 25°C でのポリマ粘度は反応前が 8.3 ポイズ対して反応後が 36.6 ポイズであった。この生成物は 1 カ月室温に保存していても硫黄の析出および増粘はなかった。

【0021】【実施例 3】ポリサルファイドポリマ(東レチオコール(株)製、商品名 L P 3)にアルカリ触媒下酸化エチレンを 2.45 倍モル反応させて末端を SH 基から OH 基に変換した。得られたポリマに、このポリマの OH 末端基と 1.05 倍モルの 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランを触媒として少量のトリエチルアミンを使用して反応させ、減圧蒸留して過剰の 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランを除去して末端がシリル基のポリサルファイドポリマを得た。このポリマ 50 グラムに粉末硫黄 10.2 グラムとトリエチルアミン 0.1 グラム添加後 90°C で 4 時間反応させたところ、無臭の硫黄結合が 4 の赤褐色透明液体のシリル末端ポリサルファイドポリマが得られた。硫黄の添加反応前後の 25°C でのポリマ粘度は反応前が 10 ポイズ対して反応後が 50 ポイズであった。この生成物は 1 カ月室温に保存していても硫黄の析出および増粘はなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明の繰り返し単位中の硫黄の平均結合数が 2 を越えて 6 以下であるポリサルファイド重合体は、上記特定の末端基を有するポリサルファイド重合体に硫黄を直接付加させることにより得られ、液状であり安定なポリサルファイドであり、コーティング剤、バリヤー剤、接着剤、シーリング剤や、合成ゴムの改質剤、硫黄の結合数が多いことによりゴムの加硫剤、水素化脱硫触媒の活性化剤、触媒活性調整剤、極圧剤等への利用が考えられる。

【手続補正書】

【提出日】平成9年5月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】末端基がシリル基であるポリサルファイド重合体は末端基がSH基又はOH基であるポリサルファイド重合体とシリル基を有する有機化合物例えば3-イ

ソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネートシラン、エポキシシラン、ビニルシラン、アクリルシラン、およびメタアクリルシラン等との付加反応、
および末端基がメルカブトアルカリ金属塩であるポリサルファイド重合体（-SH基の代わりに例えば-SNa基、-SK基を有しているポリサルファイド重合体）と
ハロゲン化アルキルシランとの反応により容易に得られる。